

УДК 541(64+24+128)

МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОДУКТОВ
РЕГУЛИРУЕМОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НА КАТАЛИЗАТОРАХ,
ВКЛЮЧАЮЩИХ ДВА ТИПА ВЗАИМОПРЕВРАЩАЮЩИХСЯ
АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ

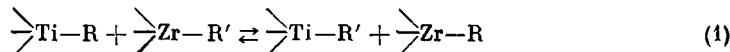
*Ениколопян Н.С., Дьячковский Ф.С., Матковский П.Е.
Печатников Е.Л., Брикенштейн Х.-М.А., Фурман Г.А.,
Давтян С.Н.*

Предложена кинетическая модель процесса полимеризации на катализаторах, включающих два типа кинетически неидентичных взаимоизменяющихся активных центров. В стационарном приближении (для реактора смешения проточного типа) получено аналитическое выражение функции числового распределения продуктов полимеризации в виде суммы двух экспонент. Выяснен характер влияния констант скорости отдельных стадий на вид кривых ММР и коэффициент полидисперсности полимеров и определены границы регулирования среднечисловой, среднемассовой молекулярных масс и коэффициента полидисперсности. Выполнен качественный анализ характера изменения основных характеристик ММР продукта во времени при полимеризации в реакторе периодического действия. Выводы подтверждены результатами численного решения задачи на ЭВМ.

Изменение характеристик ММР при полимеризации на комплексных катализаторах обычно осуществляют выбором сокатализаторов, растворителя, варьированием температуры или с помощью агентов ограничения цепи (водорода, цинкалкилов, галогеналкилов) [1, 2]. Представляется перспективным использование в этих целях полицентровых катализитических систем. Под полицентровой в данном случае подразумевается катализическая система, включающая два или более однотипных по природе (например, анионно-координационных), но кинетически неидентичных активных центров.

Примером подобного катализатора может служить система $TiX_4 - ZrY_4 - R_nAlCl_{3-n}$. При полимеризации этилена в среде η -гептана или бензина в указанной системе на основе TiX_4 образуются активные центры полимеризации X_1 [1, 2], а на основе ZrY_4 — активные центры олигомеризации Y_1 [3, 4]. При полимеризации этилена на совмещенном катализаторе образуются однородные продукты, имеющие M_w , промежуточную по отношению к продуктам, полученным в тех же условиях на моноцентровых системах $TiX_4 - R_nAlCl_{3-n}$ и $ZrY_4 - R_nAlCl_{3-n}$.

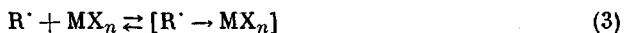
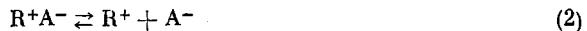
Предполагается, что регулирование молекулярной массы и характеристик ММР ПЭ при изменении мольного соотношения $Zr : Ti$ в совмещенных катализаторах достигается благодаря протеканию интенсивного обратимого межцепного обмена алкильными группами между титан- и цирконийорганическими соединениями и вследствие высокой скорости передачи цепи на мономер на цирконийсодержащих активных центрах. Обратимый межцепной обмен алкильными группами можно представить следующей схемой:



Наращивание цепи в основном может происходить на титансодержащих активных центрах полимеризации, а ограничение цепи мономером — на активных центрах олигомеризации. Последнее подтверждается тем, что макромолекулы ПЭ, полученные в присутствии упоминавшихся комби-

нированных бицентровых полифункциональных катализаторов, содержат на конце цепи винильные двойные связи.

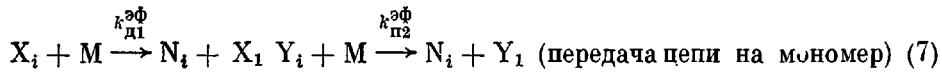
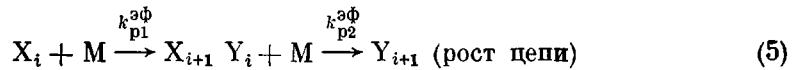
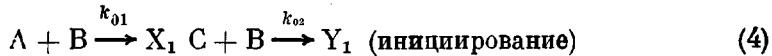
Аналогичная ситуация может иметь место и в случае других способов инициирования полимеризации. В процессах катионной, анионной и радикальной полимеризации два (или больше) типа активных центров могут возникать в результате равновесной диссоциации ионных пар R^+A^- и координационно-радикальных комплексов свободных радикалов $R\cdot$ с кислотами Льюиса MX_n



Из-за кинетической неидентичности активных частиц в ассоциированном и диссоциированном состояниях изменение равновесия реакций (1) – (3) может существенно влиять на вид и характеристики ММР продукта.

Цель настоящего сообщения – анализ ММР продуктов регулируемой полимеризации, образующихся на катализаторе, включающем два типа взаимопревращающихся активных центров. В связи с этим отметим, что ранее рассматривали ММР продуктов, полученных на моноцентровых катализаторах при различных механизмах инициирования, передачи и обрыва цепи [5, 6]. Недавно выполнен анализ ММР при наличии межцепных реакций обмена, протекающих в результате взаимодействия активных центров с продуктом полимеризации [7].

Кинетическая модель. Для выяснения влияния обратимого взаимодействия живых цепей (по схеме (1)) на вид и характеристики ММР принята к рассмотрению следующая кинетическая модель процесса:



где A, B, C – компоненты катализатора; X_1, X_i, Y_1, Y_j – активные центры с числом звеньев в цепи i, j ; M, N_i – мономер и образующиеся продукты с числом звеньев i ; $k_{01}, k_{02}, k_{p1}, k_{p2}, k_B, k_{p1}, k_{p2}, k_{d1}, k_{d2}$ – константы скорости соответствующих реакций.

Различие активных центров X и Y заключается в несовпадении констант соответствующих стадий.

Изменение концентраций веществ и моментов ММР живых и мертвых цепей в проточном реакторе идеального смешения и реакторе идеального смешения периодического действия во времени описывается системой обыкновенных дифференциальных уравнений

$$[\dot{A}] = z[A]_0 - k_{01}[AB] - z[A] \quad (9)$$

$$[\dot{B}] = z[B]_0 - k_{01}[AB] - k_{02}[CB] - z[B] \quad (10)$$

$$[\dot{C}] = z[C]_0 - k_{02}[CB] - z[C] \quad (11)$$

$$[\dot{X}] = k_{01}[AB] - k_{d1}[X] - z[X] \quad (12)$$

$$[X_1] = k_{01}[AB] + k_{p1}[X] - k_{p1}[X_1] - k_{p1}[X_1] - k_{d1}[X_1] + \\ + k_B[X_1Y_1] - k_B[X_1Y_1] - z[X_1] \quad (13)$$

$$[\dot{X}_i] = k_{p1}[X_{i-1}] - k_{p1}[X_i] - k_{p1}[X_i] - k_{d1}[X_i] + k_B[X_iY_i] - \\ - k_B[Y_iX_i] - z[X_i] \quad i \geq 2 \quad (14)$$

$$[\dot{N}_i] = (k_{p1} + k_{d1})[X_i] + (k_{p2} + k_{d2})[Y_i] - z[N_i]; \quad i \geq 1 \quad (15)$$

Здесь $[X] = \sum_{i=1}^{\infty} [X_i]$ — суммарная концентрация активных центров первого типа. Уравнения для изменения концентраций $[Y_i]$ $[Y_i][Y] = \sum_{i=1}^{\infty} [Y_i]$

получают из уравнений (12)–(14) соответственно заменой символов $[X]$ на $[Y]$, $[Y]$ на $[X]$, $[A]$ на $[C]$ и констант $k_{01}, k_{p1}, k_{n1}, k_{d1}$ на $k_{02}, k_{p2}, k_{n2}, k_{d2}$, $z=1/\tau$, где τ — время пребывания в проточном реакторе; система (9)–(15) описывает реактор идеального смешения при $z=0$.

Рассмотрим случай постоянной концентрации мономера ($[M]=\text{const}$), что соответствует ведению процесса в реальном реакторе при постоянном

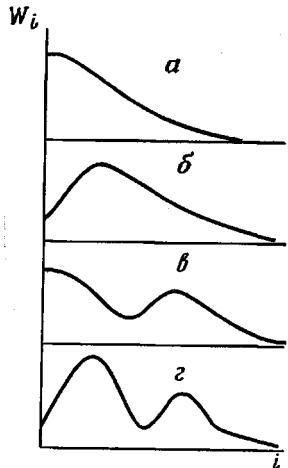


Рис. 1. Вид кривых ММР продуктов полимеризации на бицентровой каталитической системе

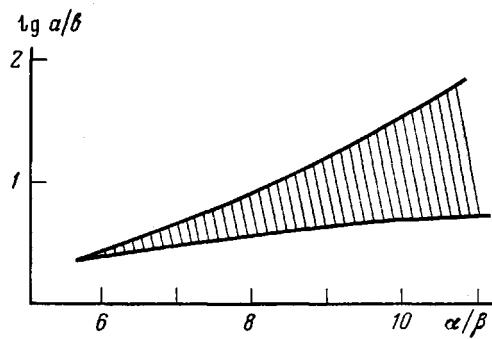


Рис. 2. Область бимодальности функции ММР (уравнение (17)) продуктов полимеризации на бицентровой каталитической системе

давлении мономера и интенсивном перемешивании. Поэтому для скоростей стадий (5) и (7) в систему (9)–(15) подставлены обобщенные значения констант $k_p=k_p^{*\phi}[M]$ и $k_n^{*\phi}[M]$. Начальные условия: $[A]=[A]_0$, $[B]=[B]_0$, $[C]=[C]_0$, $[X_i]_0$, $[Y_i]_0$, $[N_i]_0=0$.

Система (9)–(15) в общем виде при произвольных константах аналитически неразрешима. Подробный анализ проведен лишь для случая стационарного протекания процесса в проточном реакторе идеального смешения. Для реактора идеального смешения периодического действия проведен качественный анализ поведения системы.

Функция ММР. Стационарное протекание процесса в проточном реакторе описывается системой алгебраических уравнений, получающейся из уравнений (9)–(15) заменой производных в левых частях на 0. Эту систему легко решить, воспользовавшись методом производящих функций [5]. В результате решения найдено, что функция числового распределения продукта по степеням полимеризации имеет следующий вид:

$$[N_i] = ae^{-\alpha i} + be^{-\beta i}, \quad (16)$$

где a, α, b, β — некоторые комбинации констант.

Анализ показывает, что функция массового распределения

$$W_i = i[N_i] = iae^{-\alpha i} + ibe^{-\beta i} \quad (17)$$

в зависимости от значений a/b и α/β может быть не модальной, унимодальной и бимодальной (рис. 1). На рис. 2 показана область (заштрихована) значений $a/b, \alpha/\beta$, для которых функция (17) бимодальная (рис. 1, г). Для остальных значений $a/b, \alpha/\beta$ функция (17) унимодальная (рис. 1, б). Из-за того, что действительная функция массового распределения дискретна,

и из-за конечной точности методов ее определения экстремумы могут находиться неразличимо близко один от другого или от оси ординат (рис. 1, a, b). Для различимости экстремумов необходимо, чтобы точка, соответствующая системе, находилась на некотором расстоянии от границы в пределах заштрихованной области на рис. 2.

Показатели экспонент в формуле (16) имеют следующий вид:

$$\alpha = \frac{\varepsilon_2 k_{p1} + \varepsilon_1 k_{p2} + \sqrt{\xi^2 + 4k_{p1}k_{p2}k_b^2 [XY]}}{2k_{p1}k_{p2}}, \quad (18)$$

$$\beta = \frac{\varepsilon_2 k_{p1} + \varepsilon_1 k_{p2} - \sqrt{\xi^2 + 4k_{p1}k_{p2}k_b^2 [XY]}}{2k_{p1}k_{p2}}, \quad (19)$$

где $\varepsilon_1 = k_{\pi 1} + k_{\Delta 1} + k_b [Y]$, $\varepsilon_2 = k_{\pi 2} + k_{\Delta 2} + k_b [X]$ — суммарные удельные скорости ограничения цепи.

$$\xi = \varepsilon_2 k_{p1} - \varepsilon_1 k_{p2}; \quad [X] = \frac{W_1}{k_{\Delta 1} + z}; \quad [Y] = \frac{W_2}{k_{\Delta 2} + z}$$

$[X]$, $[Y]$ — концентрации активных центров

$$W_1 = k_{01} [AB], \quad W_2 = k_{02} [CB] \quad (20)$$

W_1 и W_2 — скорости образования активных центров X и Y соответственно.

Формулы (18), (19) получены при допущении, что время пребывания в проточном реакторе идеального смешения значительно превышает среднее время жизни активного центра.

Величины α и β можно найти из графика экспериментальной зависимости $\lg [N_i]$ от i как тангенсы углов наклона касательных к логарифмической анаморфозе числового распределения в низко- и высокомолекулярных областях. Зная величины k_o , k_p , k_n и k_d для моноцентровых систем, можно решить уравнения (18), (19) относительно k_b .

Характер влияния реакции обратимого взаимодействия (6) на вид функции ММР виден из графиков на рис. 3. При увеличении k_b , α в соотношении (16) неограниченно увеличивается, а β стремится к пределу β_{\max} . Из этого следует, что вид функции распределения (16) при достаточно больших k_b не зависит от конкретного значения k_b . При этом распределение (16) становится экспоненциальным и принимает вид

$$[N_i] = b_{\max} e^{-\beta_{\max}^i},$$

где

$$\beta_{\max} = \frac{(k_{\pi 1} + k_{\Delta 1}) [X] + (k_{\pi 2} + k_{\Delta 2})}{k_{p1} [X] + k_{p2} [\bar{Y}]} \quad (21)$$

Это означает, что, начиная с некоторого значения константы k_b , функция ММР продукта будет нечувствительна к дальнейшему ее увеличению. Тангенс угла наклона логарифмической анаморфозы $\lg [N_i]$ от i будет приблизительно равен средневзвешенному от аналогичных величин для моноцентровых систем (21). В этом случае определить k_b , исходя из функции ММР, не представляется возможным.

Регулирование числовых характеристик ММР. ММР продуктов полимеризации полностью описывается функцией распределения. Но многие свойства полимера обычно коррелируют с числовыми характеристиками

$$\text{ММР — среднечисловой } \bar{P}_n = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} i [N_i]}{\sum_{i=1}^{\infty} [N_i]} \quad \text{и среднемассовой } \bar{P}_w = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} i^2 [N_i]}{\sum_{i=1}^{\infty} i [N_i]}$$

степенями полимеризации, тем более, что их экспериментальное определение проще, чем определение функции ММР.

Для выяснения возможностей управления ММР продукта, полученного на рассматриваемых бицентровых катализитических системах, проанализируем зависимость числовых характеристик ММР продукта от скоростей подачи компонентов катализатора. Удобнее, однако, соответствующие характеристики выражать через скорости образования активных центров W_1 и W_2 (уравнение (20)). Для проточного реактора W_1 и W_2 можно счи-

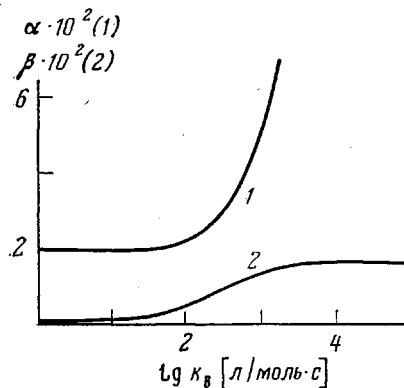


Рис. 3

Рис. 3. Влияние константы скорости обменного взаимодействия активных центров k_b на показатели экспонент в формуле (16): 1 — α ; 2 — β (рассчитано при $W_1=W_2 \approx 10^{-6}$ моль/л·с, $k_{p1}=10$, $k_{p2}=50$, $k_{n1}=10^{-5}$, $k_{n2}=1$, $k_{o1}, k_{o2}=10^{-3}$ с⁻¹; $z=10^{-3}$ с⁻¹)

Рис. 4. Изменение \bar{P}_n (1), \bar{P}_w (2) (а) и γ (б) в зависимости от $\omega'=W_2/(W_1+W_2)$ (рассчитано при $k_b=1$ л/моль·с, значения остальных констант те же, что в подписи к рис. 3)

тать независимыми переменными, так как варьируя $[A]_0$, $[B]_0$, $[C]_0$, можно независимо получить практически любые значения W_1 и W_2 .

Можно показать, что среднечисловая длина цепи выражается следующим образом:

$$\frac{1}{\bar{P}_n - \bar{P}_{ny}} = \frac{1}{\bar{P}_{nx} - \bar{P}_{ny}} + C\omega, \quad (22)$$

где \bar{P}_{nx} и \bar{P}_{ny} — среднечисловые степени полимеризации продуктов, полученных на соответствующих моноцентровых катализаторах, C — некоторая комбинация констант,

$$\omega = W_2/W_1 \quad (23)$$

Таким образом, среднечисловая степень полимеризации при изменении ω (23) от 0 до ∞ пробегает все значения от \bar{P}_{nx} до \bar{P}_{ny} и зависит только от отношения скоростей образования активных центров, но не от их абсолютной величины. Это связано с тем, что все реакции (4) — (8), кроме реакции (6), псевдомономолекулярны.

Среднемассовая степень полимеризации \bar{P}_w является функцией не только ω , но и абсолютных значений W_1 и W_2 (выражение для \bar{P}_w очень громоздко и здесь не приводится). Задавшись некоторым значением ω и варьируя W_2 и W_1 так, чтобы значение ω сохранялось постоянным, можно теоретически получить любую среднемассовую степень полимеризации из

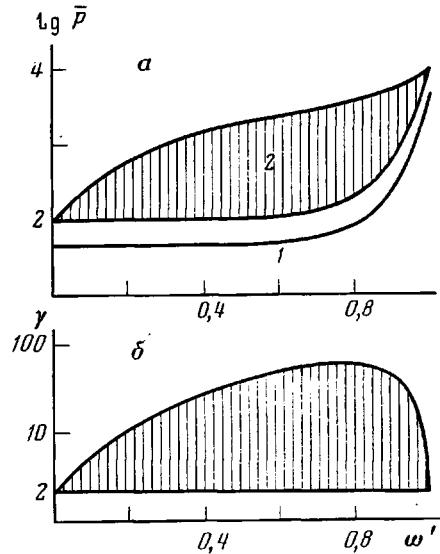


Рис. 4

диапазона

$$1+2 \frac{k_{p_1}\sigma_1+k_{p_2}\sigma_1\omega}{\varepsilon_1\sigma_2+\varepsilon_2\sigma_1\omega} < \bar{P}_w < 1+2 \frac{k_{p_1}S_1\varepsilon_2\sigma_2+k_{p_2}S_2\varepsilon_1\sigma_1\omega}{\varepsilon_1\varepsilon_2(\sigma_2S_1+\sigma_1S_2\omega)}, \quad (24)$$

где $S_1=\varepsilon_1+k_{p_1}$; $S_2=\varepsilon_2+k_{p_2}$; $\sigma_1=k_{d_1}+z$; $\sigma_2=k_{d_2}+z$.

На рис. 4, а показана типичная ситуация, демонстрирующая возможности регулирования \bar{P}_n и \bar{P}_w продукта. Кривая 1 представляет собой график изменения \bar{P}_n от $\omega' = \frac{W_2}{(W_1+W_2)}$. Заштрихованная область 2 — теорети-

ческие пределы (24) изменения \bar{P}_w при данном ω' . Практически границы регулирования несколько уже, чем (24), из-за ограниченности величин W_1 , W_2 и ω . На рис. 4, б приведена область изменения коэффициента полидисперсности $\gamma=\bar{P}_w/\bar{P}_n$, соответствующая изменению \bar{P}_w в области 2 (рис. 4, а). Из рис. 4, б видно, что $\gamma \geq 2$ (это можно показать, пользуясь соотношениями (22), (24)). Наличие кинетически неидентичных активных центров приводит к ММР более широкому, чем экспоненциальное. Из рис. 4, б видно, что даже в случае бицентровых систем γ может достигать значений 20—30.

Из этого анализа следует, что нередко наблюдаемая высокая полидисперсность полиолефинов и полидиенов [6, 7] может быть обусловлена полицеントровым характером применяемых в процессе синтеза комплексных катализаторов.

Полученные соотношения и сделанные выводы справедливы и для случая осуществления процесса в реакторе идеального смешения периодического действия в квазистационарных условиях, но только применительно к мгновенному приращению продукта. Если, как это часто бывает в реальных системах, скорость поглощения мономера в течение продолжительного времени остается постоянной, то для полученного продукта вышеизложенное остается в силе. Но если концентрация активных центров изменяется в соответствии с реакциями (4), (8) (уравнения (9) — (12)), то при $k_{01} \neq k_{02}$ ω принципиально не может быть постоянной

$$\omega = \frac{W_2}{W_1} = \frac{k_{02}}{k_{01}} \frac{[C]_0}{[A]_0} \left(\frac{[A]}{[A]_0} \right)^{\frac{k_{02}}{k_{01}} - 1} \quad (\text{из уравнений (9) — (11)}).$$

Поэтому \bar{P}_n и тем более \bar{P}_w будут меняться со временем. Например, при $k_{02}/k_{01} > 1$ $\omega \xrightarrow[t \rightarrow \infty]{t \rightarrow \sim} 0$, так как $[A] \xrightarrow[t \rightarrow \infty]{t \rightarrow \sim} 0$. Это приведет к тому, что при глубоких степенях превращения по Y продукт в основном будет образовываться на X. Если, например, X — центры олигомеризации, то это приведет к вырождению катализатора полимеризации в катализатор олигомеризации. (Аналогично будет изменяться степень полимеризации продукта при увеличении времени пребывания в реакторе идеального смешения).

Для исследования ММР продукта в случае проведения реакции в реакторе идеального смешения в отсутствие квазистационарную систему (9) — (15) решали численно на ЭВМ [8]. Результаты решения, полученные для широкого диапазона начальных концентраций сокатализаторов и для характерных значений констант скорости стадий (4) — (8), показали, что качественные выводы о характере ММР и зависимости его от начальных условий и скорости обменного взаимодействия применимы и в этом случае.

Отметим также, что анализ кинетических моделей, включающих стадии образования и взаимопревращения активных центров по схемам (2), (3), приводит к аналогичным заключениям.

ЛИТЕРАТУРА

- Чирков Н. М., Матковский П. Е., Дьячковский Ф. С. Полимеризация на комплексных металлоорганических катализаторах. М.: Химия, 1976. 415 с.
- Чирков Н. М., Матковский П. Е. Сополимеризация на комплексных катализаторах. М.: Наука, 1974. 232 с.
- Белова В. Н., Матковский П. Е., Герасина М. П., Брикенштейн Х.-М. А., Дьячковский Ф. С. В кн.: Комплексные металлоорганические катализаторы полимеризации олефинов. Черноголовка: ИХФ АН СССР, 1980, № 8, с. 30.

4. Attridge C. J., Jackson R., Maddock S. J., Thompson D. T. J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1973, № 4, p. 132.
5. Кучанов С. И. Методы кинетических расчетов в химии полимеров. М.: Химия, 1978. 367 с.
6. Френкель С. Я. Введение в статистическую теорию полимеризации. М.-Л.: Наука, 1965. 267 с.
7. Розенберг Б. А., Иржак В. И., Ениколопян Н. С. Межцепной обмен в полимерах. М.: Химия, 1975. 237 с.
8. Дубовицкий А. Я., Фурман Г. А. В кн.: Математические проблемы химии. Новосибирск: Наука, 1973, с. 28.

Отделение Института химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
29.VII.1981

**MOLECULAR MASS DISTRIBUTION OF PRODUCTS OF REGULATED
POLYMERIZATION ON CATALYSTS INCLUDING TWO TYPES
OF INTERTRANSFORMATING ACTIVE CENTRES**

*Yenikolopyan N. S., D'yachkovskii F. S., Matkovskii P. Ye.,
Pechatnikov Ye. L., Brikenstein Kh.-M. A., Furman G. A.,
Davtyan S. P.*

Summary

The kinetic model of the polymerization process on catalysts including two types of kinetically non-identical intertransformating active centres is proposed. In the stationary approximation (for the flow reactor) the analytical expression of the function of number distribution of polymerization products was derived as the sum of two exponents. The character of the effect of rate constants of particular stages on the type of MMD curves and on the coefficient of polymolecularity of polymers was elucidated. The limits of the regulation of number-average, weight-average molecular mass and of the coefficient of polymolecularity were determined. The character of the change of the main characteristics of MMD of the product with time during the polymerization in the batch reactor was qualitatively analysed. The conclusions were confirmed by results of numerical solution of the problem with the aid of computer.